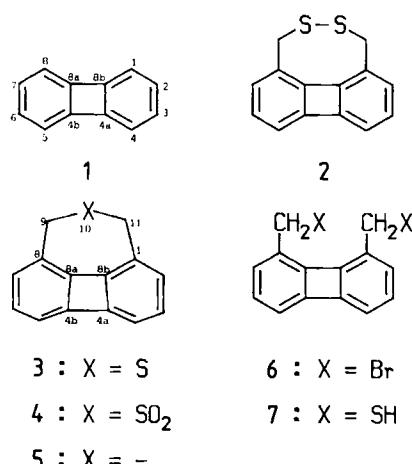


Biphenylen mit stark trapezförmig verzerrtem Vierring**

Von *Fritz Vögtle*, Klaus Saitmacher, Sigrid Peyerimhoff, Dorothee Hippe, Heinrich Puff und Petra Bülesbach*

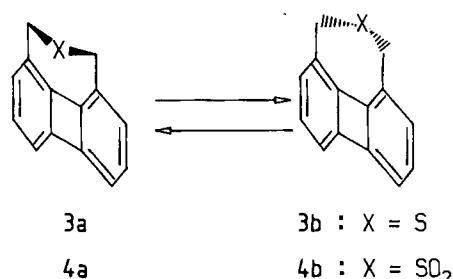
Das Gerüst von Biphenylen **1** ist bisher offenbar nur mit rechteckigem Vierring mit Maßen um 151 pm (C4a-C4b) und 143 pm (C4a-C8b) bekannt^[1]. Wir prüften nun, wie Biphenylen einer zusätzlich auferlegten Spannung ausweicht^[2], die durch Anlegen einer möglichst kurzen Klammer in 1,8-Stellung^[3] erzeugt wird. Das Problem besteht darin, daß einerseits die Verzerrung um so größer und folglich schwerer, andererseits aber die Synthese um so schwieriger wird, je kürzer man die Brückenzänge wählt.

Wir versuchten daher zunächst eine nach Molekülmödellen nur geringfügig gespannte, viergliedrige Brücke^[3] zum Disulfid **2** zu schlagen, dessen neuer Ring anschließend durch Desulfurisierung verengt werden sollte.



Die Umsetzung der Dibromverbindung **6** mit Thiopharmstoff zum Dithiol **7** und die anschließende Oxidation mit H₂O₂ leiden unter der geringen Stabilität von **7**. Im Massenspektrum des rohen Syntheseprodukts beobachteten wir jedoch überraschenderweise Anzeichen für die Existenz des Monosulfids **3** mit kürzerer Brücke. Molekülmödell-Betrachtungen hatten **3** so gespannt erscheinen lassen, daß seine direkte Entstehung in einer einfachen Einstufensynthese nicht erwartet wurde. Durch die Bildung von **3** als Nebenprodukt von **2** ermutigt, wurden die Dibromverbindung **6** (oder einfacher das bei deren Herstellung anfallende Gemisch von 1,8- (**6**) und 1,5-Isomer^[3]) mit Natriumsulfid bei Gegenwart von Cs₂CO₃ nach dem Verdünnungsprinzip umgesetzt^[4]. Dabei wurde das gespannte Sulfid **3** in 24% Ausbeute erhalten. Oxidation mit H₂O₂ lieferte das Sulfon **4** in über 90% Ausbeute.

Bei Raumtemperatur zeigen **3** und **4** im 90 MHz ¹H-NMR-Spektrum ein scharfes Singulett für die CH₂-Protonen ($\delta = 3.78$ bzw. 4.56, in CDCl₃), das im 400 MHz ¹H-NMR-Spektrum von **4** deutlich verbreitert ist. Die CH₂-Signale beider Verbindungen spalten bei Temperaturniedrigung zum AB-System auf ($\Delta \nu = 31$ Hz, $J_{AB} = 17$ Hz bzw. $\Delta \nu = 61$ Hz, $J_{AB} = 16$ Hz, Koaleszenztemperaturen -34 bzw. -10°C). Die Ringinversions-Barrieren (Umkappen der C-S-C-Gruppe von einer Seite des Biphenylen-Systems zur anderen; vgl. Schema 1) von **3** und **4** ergeben sich daraus zu 49 bzw. 53 kJ/mol^[5]. Der geringe Unterschied der Barrieren von Sulfid **3** und Sulfon **4** ist im Zusammenhang mit einer möglichen zusätzlichen Inversion einsamer Elektronenpaare am Sulfidschwefel, die beim Sulfonschwefel nicht möglich ist, bemerkenswert.



Schema 1.

Das Massenspektrum des Sulfons **4** zeigt außer dem M^{\oplus} - einen signifikanten [$M^{\oplus} - \text{SO}_2$]-Peak. Dies könnte ein Indiz für die Existenz des extrem gespannten, bisher unbekannten Kohlenwasserstoffs **5** sein. Wir versuchten daher, ihn durch Photolyse des Sulfids **3** in Triethylphosphit bei 230 nm zu erhalten, doch lieferte weder diese Reaktion noch die Pyrolyse des Sulfons **4** bei $650^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr im Quarzrohr das Produkt **5**.

In Abbildung 1 ist das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse^[6] des Sulfids **3** wiedergegeben (von **4** wurde gleichfalls eine Strukturanalyse erhalten): Die Ringspannung bewirkt stark unterschiedliche Bindungslängen im viergliedrigen Ring. Im trapezförmig verzerrten Vierring von **4** ist ähnlich wie bei **3** die C8a-C8b-Bindung (144.4 pm) verkürzt und die C4a-C4b-Bindung (154.6 pm) gedehnt; diese Bindung ist somit länger als eine isolierte Einfachbindung. Bemerkenswert ist, daß trotz dieser Verzerrung das gesamte Biphenylen-Gerüst praktisch eben bleibt. Allerdings werden die Bindungswinkel in den beiden Benzolringen durch die Verklammerung deutlich verändert: Der Idealwinkel von 120° wird bei **4** auf 114.5° (bei **3** sogar auf 113.2°) (C8b-C1-C2) verkleinert und auf 128.0° (C4a-C8b-C1) vergrößert.

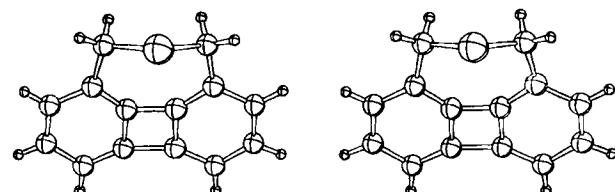


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (Stereobild) [6].

Die UV-Spektren von **3** ($\lambda_{\max} = 359$, 258 nm; $\epsilon = 2720$ bzw. 28550) und **4** ($\lambda_{\max} = 363$, 257 nm; $\epsilon = 1780$ bzw. 15390) zeigen gegenüber denen von Biphenylen

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. K. Saitmacher
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Prof. Dr. S. Peyerimhoff, Dipl.-Chem. D. Hippe
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Wegeler-Straße 12, D-5300 Bonn 1

Prof. Dr. H. Puff, Dr. P. Bülesbach
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Wir danken Herrn Dr. F. Knoch für die Röntgen-strukturanalytischen Messungen an **3**. – Für die Überlassung des Computerprogramms MNDOC (correlated semiempirical calculations with geometry optimization) sind wir Herrn Prof. Dr. W. Thiel sehr dankbar. Die Rechnungen wurden am Regionalen Hochschulrechenzentrum der Universität Bonn ausgeführt.

($\lambda_{\max} = 278, 248 \text{ nm}$)^[7] und Dimethylbiphenylen (1,5-/1,8-Gemisch, $\lambda_{\max} = 357, 254 \text{ nm}$) meßbare Rotverschiebungen und signifikante Intensitätsabnahmen der langwelligen Banden (in Ethanol). Dies ist ein Indiz für die Störung des π -Elektronensystems; analoge Störungen wurden beim Übergang von Naphthalin zu 1,8-Methanonaphthalin beobachtet^[8,9].

Im Einklang damit ist der räumliche Bau des Moleküls **3**, wie er durch MNDO-Berechnungen^[10] ermittelt wurde. Um möglichst sicher das absolute Energie-Minimum zu erreichen, wurde die Struktur auf drei Wegen optimiert: a) simultane Optimierung aller Bindungslängen und -winkel, wobei ungefähre Standardwerte für Bindungslängen und -winkel als Anfangswerte eingesetzt wurden; b) gleichzeitige Optimierung aller Bindungslängen und -winkel, wobei die durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelte Struktur als Anfangswert eingegeben wurde; c) schrittweise Optimierung, wobei das C-Atomskelett der Benzolringe, dann die Schwefelbrücke und dann die H-Atome nacheinander optimiert wurden; nach jedem Durchgang wurde wieder in dieser Reihenfolge angefangen. Zusätzlich wurde mit einem U-förmig verbogenen Biphenylen-Gerüst begonnen, um sicher zu gehen, daß die Optimierung zu einem ebenen Kohlenstoffgerüst führt. Alle drei vollen Optimierungen liefern die in Tabelle 1 aufgelisteten Werte. Insgesamt stimmen fundene und berechnete Werte gut überein.

Auch das hypothetische Kohlenwasserstoff-Gerüst **5** wurde auf diese Weise berechnet (Tabelle 1). Man stellt eine stärkere Verkürzung der C8a-C8b-Bindung und eine stärkere Verlängerung der C4a-C4b-Bindung fest, welche mit einer noch größeren Verzerrung der Benzolringe (Winkel zwischen 107 und 139°) einhergeht. Die Bindung zwischen den beiden „Klammer“-Kohlenstoffatomen C9 und C11 müßte nach den Berechnungen ungewöhnlich lang sein (161 pm).

Setzt man die Bildungsenthalpie ΔH_0 als Maß für die Stabilität (oder die Ringspannung), so ergibt sich aus den berechneten Werten $\Delta H_0 = 395 \text{ kJ/mol}$ für Biphenylen **1**^[2] und 431 kJ/mol für **3**, daß **5** mit 586 kJ/mol ein erheblich weniger stabiles System ist. Aufgrund dieser Daten ist es plausibel, daß die bisherigen Versuche zur präparativen Darstellung von **5** mißlangen.

Aus den gleichfalls berechneten Atomladungen der Moleküle **1**, **3** und **5** geht hervor, daß sich die Ladungsverteilung bei der Verklammerung des Moleküls **1** zu **3** nur unwesentlich ändert.

Tabelle 1. Berechnete Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **3** und **5** und Vergleich mit den durch Röntgen-Strukturanalyse von **3** erhaltenen Werten [a].

	3 (ber.)	5 (ber.)	3 (gef.)
C8b-C1	136	135	134.2–135.6
C1-C2	145	144	140.9–142.1
C2-C3	140	140	138.2–138.4
C3-C4	145	146	140.8–142.2
C4-C4a	137	138	135.5–136.4
C8b-C4a	146	145	140.9–141.1
C8b-C8a	146	142	145.9
C4a-C4b	150	154	154.9
C1-C11	150	153	150.1–150.2
C9-C11	—	161	—
C8b-C1-C2	112	107	113.2
C1-C2-C3	122	121	120.3–121.2
C2-C3-C4	124	126	123.6–124.4
C3-C4-C4a	116	116	115.2–115.4
C4a-C8b-C1	130	139	127.1–128.0
C4a-C8b-C8a	90.3	92.2	91.3–92.3

[a] Abweichungen der berechneten Werte: 1–3 pm bzw. 1–2°; mittlere Abweichungen der gefundenen Werte: 1 pm bzw. 1–3°.

3 und **4** sind die Biphenylen-Derivate mit der bisher kürzesten Klammer. Die dadurch bewirkte vergleichsweise geringe zusätzliche Ringspannung hat eine bemerkenswert starke trapezoide Verzerrung des Vierringes zur Folge. Aus der Existenz von **3** und **4** kann abgeleitet werden, daß noch weitere dreigliedrig überbrückte Biphenylene wie **3** ($X = O, NR, CR_2$) mit noch höherer Ringspannung und noch stärkeren Verzerrungen dargestellt werden können.

Arbeitsvorschrift

2-Thia[3](1,8)biphenylenophan **3**: In einem 4 L-Dreihalskolben werden 1.6 L Benzol, 1.2 L Ethanol sowie 3.00 g (9.20 mmol) Caesiumcarbonat^[4] vorgelegt. Unter N_2 tropft man 13 h lang synchron Lösungen von 2.88 g (8.59 mmol) des bei der Herstellung [3] anfallenden 56 : 44-Gemisches aus 1,8- und 1,5-Bis(brommethyl)biphenylen [entspricht ca. 1.60 g (4.80 mmol) reinem **6**] in 250 mL Benzol und 1.91 g (8.60 mmol) $Na_2S \cdot 9H_2O$ in 250 mL Ethanol zur siedenden Lösung. Nach dem Abkühlen wird die gelbliche Lösung eingengt; unlösliche Caesiumverbindungen werden über eine Fritte abgetrennt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2 , Cyclohexan/Chloroform 3 : 1) getrennt. Neben unumgesetztem Edukt konnten dimeres Produkt ($C_{28}H_{20}S_2$) und die Disulfid-Verbindung **2** massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Von **3** wurden 240 mg (24%) gelbliche Kristalle erhalten, $F_p = 142$ –144°C (aus *n*-Hexan/Chloroform 2 : 1). 90 MHz- 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS int.): $\delta = 3.78$ (s, 4 H, CH_2), 6.5–6.7 (m, 6 H, aromat. H).
4: $F_p = 233^\circ C$ (aus Aceton/Cyclohexan 1 : 1); $M_r = 242.0402$, hochaufgelöstes MS: 242.0396.

Eingegangen am 22. Dezember 1986,
veränderte Fassung am 18. Februar 1987 [Z 2020]

- [1] J. K. Fawcett, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **20** (1966) 87; A. Yokozeiki, C. F. Wilcox, Jr., S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1975) 1026.
- [2] Zur Ringspannung von Biphenylen siehe: M. Mulin, *Z. Naturforsch.* **B28** (1973) 478; dort wird ein Wert um 364 kJ/mol angegeben.
- [3] Eine längere Brücke mit vier C-Atomen führt nicht zu signifikanten Änderungen der Bindungslängen: Vgl. C. F. Wilcox, Jr., J. P. Utrecht, G. D. Grantham, K. G. Grohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1914; C. F. Wilcox, Jr., D. A. Blain, J. Clardy, G. Van Duyne, R. Gleiter, M. Eckert-Makric, *ibid.* **108** (1986) 7693.
- [4] Vgl. E. Hammerschmidt, W. Bieber, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2445. Zur Caesium-Assistenz vgl. W. Kißener, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **97** (1985) 782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 794.
- [5] J. Sandström: *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1982.
- [6] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **3** und **4** können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52236, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] UV-Atlas organischer Verbindungen, Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim/Berlin, 1966.
- [8] Vgl. R. J. Bailey, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 8116.
- [9] Das Photoelektronenspektrum von **3** kann erwartungsgemäß als Superposition des Biphenylenspektrums und einer Sulfitbande interpretiert werden. Wir danken Herrn Prof. Dr. E. Heilbronner, Basel, für die Zusammenarbeit.
- [10] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899, 4907.

Chino[7,8-*b*]chinolin, ein „Protonenschwamm“-neuen Typs**

Von Michael A. Zirnstein und Heinz A. Staab*

Als „Protonenschwamm“-Verbindungen werden Bis-(dialkylamino)arene mit räumlich eng benachbarten Dialkylamino-Gruppen bezeichnet^[1]. Die ungewöhnliche Basizität dieser Verbindungen wird auf die destabilisierende Überlappung der einsamen Stickstoff-Elektronenpaare,

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dipl.-Chem. M. A. Zirnstein
Abteilung Organische Chemie,
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

[**] Neue „Protonenschwamm“-Verbindungen, 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: [1c].